JODSUBSTITUTIONSPRODUKTE EINIGER AROMATISCHER ALKOHOLE, ALDEHYDE UND SÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

J. SEIDEL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1899.

Referent: Professor Dr. Michaëlis.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0065

Bei der Jodirung organischer Substanzen handelt es sich nach Kekulé vor Allem darum, die durch die Reaction entstehende Jodwasserstoffsäure unschädlich zu machen. Geschieht dies nicht, so wirkt dieselbe auf die etwa gebildeten Jodirungsprodukte rückwärts substituirend, wie Kekulé[1]) dies an der Jodessigsäure nachgewiesen hat:

$$\begin{array}{l|l} J & CH_2.COOH \\ & + \\ J & H \end{array} \longrightarrow J_2 + CH_3COOH;$$

und eine entsprechende Gleichung gilt für jede jodirte organische Substanz. Sie findet übrigens ihr einfachstes Analogon in der leichten Zersetzlichkeit der HJ-Säure selbst:

$$\begin{array}{l|l} J. & H \\ + & \\ J. & H \end{array} \longrightarrow J_2 + H_2 .$$

Um die bei der Jodirung entstehende HJ-Säure unschädlich zu machen, kommen verschiedene Wege in Betracht. Die wichtigsten davon sind folgende:

1. Operiren in alkalischer Lösung (Methode Körner)[2]),

2. Einwirkung von Jod bei Gegenwart von oxydirenden Agentien wie Jodsäure (Kekulé)[3]), Schwefelsäure (Neumann)[4]),

3. Einwirkung von Jod bei Gegenwart von gewissen Salzen (Halogenüberträgern) wie $FeCl_3$, $FeBr_3$, FeJ_2 u. a. (L. Meyer)[5]).

---

[1]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über organische Säuren. XI. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsprodukte. Ann. Chem. **131**, 221.

[2]) Wilh. Körner, Ueber einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols. Ann. Chem. **137**, 197.

[3]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über aromatische Verbindungen. II. Substitutionsprodukte des Benzols. Ann. Chem. **137**, 129.

[4]) G. S. Neumann, Schwefelsäure als Jodüberträger. Dissertation. Ann. Chem. **241**, 33. Vergl. auch Istrati, Ber. 1891, Ref. 190.

[5]) L. Meyer, Eisenchlorid als Jodüberträger. Ann. Chem. **231**, 195.

Gewissermaassen als eine Modification von Methode 1 kann das Verfahren angesehen werden, das zuerst von Hlasiwetz und Weselsky[1]) angewendet wurde, und das, wo es überhaupt anwendbar ist, grosse Vorzüge vor allen anderen besitzt: nämlich das Verfahren unter Anwendung eines leicht reducirbaren Metalloxydes wie HgO. Letzteres bindet die frei werdende HJ-Säure unter Bildung von H_2O und HgJ_2, welches schön roth krystallinisch ausfällt. Da die Reaction nach Angaben der Autoren äusserst glatt verläuft, ohne Bildung von Nebenprodukten, da sie ferner bei Zimmertemperatur sich abspielt und die Anwendung kräftiger und zerstörend wirkender Agentien ganz umgeht, da sie endlich fast mit den theoretischen Mengen zu operiren erlaubt und in ihrem ganzen Verlaufe von Anfang bis Ende sich genau controlliren lässt, so wandte ich dieser Methode mein besonderes Augenmerk zu.

Folgende Substanzen habe ich einer Jodirung unterworfen:

I. Saligenin $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\ (1)\\OH\ (2)\end{cases}$.

II. Salicylaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\ (1)\\OH\ (2)\end{cases}$.

III. p-Oxybenzaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\ (1)\\OH\ (4)\end{cases}$.

IV. Cumarin $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\O\text{——}CO\end{cases}$.

V. Anisaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\ (1)\\OCH_3\ (4)\end{cases}$.

Mit den dabei entstandenen Körpern habe ich zur näheren Charakterisirung derselben mannigfache Reactionen ausgeführt. Ferner habe ich mit den Muttersubstanzen noch einige Versuche angestellt, die nur in entfernterem Zusammenhang mit der Jodirung stehen, die aber von allgemeinerem Interesse sind, da sie das Verhalten dieser Körper bei gewissen, in der aromatischen Reihe häufig ausgeführten Processen beleuchten.

---

[1]) H. Hlasiwetz und P. Weselsky, Ueber das Bijodphenol. Ber. 2, 523.

P. Weselsky, Ueber die Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. Ann. Chem. 174, 99.

Diese Versuche habe ich dann am Schlusse jedes einzelnen Kapitels angefügt.

I. Jodirung des Saligenins.

Das Saligenin $\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_2.OH\ (1)\\OH\ \ \ \ \ (2)\end{matrix}\right)$ ist einer der einfachsten Vertreter einer Körperklasse, die man als Phenolalkohole bezeichnet. Man versteht darunter diejenigen aromatischen Verbindungen, welche ausser dem Hydroxyl der Seitenkette, das den Träger des Alkoholcharakters darstellt, auch ein solches im Kern enthalten, das dann der Verbindung gewisse charakteristische Merkmale der Phenole verleiht.

Zu den Eigenschaften dieser Körperklasse, die durch die Gegenwart der Alkohol- und der Phenolgruppe bedingt sind, treten jedoch noch eine Reihe neuer hinzu, die auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Hydroxylgruppen zurückzuführen sind.

Dieser gegenseitige Einfluss erreicht naturgemäss sein Maximum, wenn die betreffenden Gruppen in Orthostellung zu einander sich befinden. So sind gerade diese Körper, wie z. B. das Saligenin am leichtesten geneigt zu Condensationen, wobei unter Wasserabspaltung mehrere Moleküle zusammentreten. Schon durch verdünnte Mineralsäuren in der Kälte gehen dieselben in harzige Anhydride über.

Für die Jodirung einer so empfindlichen Substanz schien mir nun die Weselsky'sche Methode aus den oben angeführten Gründen ebenso geeignet, wie die anderen Methoden von vorn herein gänzlich unbrauchbar und aussichtslos. Meine Erwartungen wurden durch die Versuche im Wesentlichen bestätigt; doch zeigte sich, dass auch bei der Weselsky'schen Methode ein grosser Theil des Saligenins verharzte. Man muss eben, wenn man die so leichte Zersetzlichkeit desselben in Betracht zieht, auch mit den erhaltenen geringen Ausbeuten zufrieden sein.

A. Hauptversuch.

Saligenin wurde in 96 procent. Alkohol gelöst und dazu die aufs Monoderivat berechnete Jodmenge nach und nach in

kleinen Portionen eingetragen. Nach jedem Jodzusatz wurde von frisch gefälltem und gereinigtem HgO so viel zugegeben, dass beim Schütteln Entfärbung eintrat. Es findet eine merkliche Wärmeentwicklung statt und HgJ_2 fällt in schönen rothen Nadeln aus. Dabei soll sich der Process im Sinne der folgenden Gleichung vollziehen:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_2.OH\\OH\end{matrix} + 2\,J + 2\,HgO \longrightarrow 2\,C_6H_3J\begin{matrix}CH_2.OH\\OH\end{matrix} + HgJ_2 + H_2O.$$

Es kann sich also nur die Hälfte des angewendeten Jods in dem gebildeten Jodirungsprodukt wiederfinden, während die andere an das Quecksilber geht. Nach Beendigung des Processes, den man übrigens zweckmässig unter Zuhülfenahme einer Turbine oder irgend eines Rührwerkes vornimmt, wird der schwere Hg-Schlamm (in der Hauptsache HgJ_2 und unumgesetztes HgO, vielleicht auch Oxyjodid) von der hellgelben alkoholischen Lösung, welche die organischen Bestandtheile enthält, durch Absaugen getrennt, mit Alkohol nachgewaschen und aus der Lösung der Alkohol abdestillirt. Es bleibt ein Rückstand, der noch beträchtliche Mengen Quecksilbersalz enthält, welches übrigens, wie ich noch später zeigen werde, selbst in Flüssigkeiten wie Aether und Ligroin (!) eine merkliche Löslichkeit besitzt und selbst mit Wasserdampf flüchtig zu sein scheint.

Dieser Rückstand wurde zur Extraction der organischen Bestandtheile mit ziemlich concentrirter Sodalösung aufgenommen und auf dem Wasserbade längere Zeit damit erwärmt. Es bildete sich eine etwas trübe, braune Lösung, welche von dem zurückbleibenden Quecksilberschlamm abfiltrirt werden sollte. Bei einer geringen Abkühlung jedoch, sowie beim Auswaschen und Verdünnen mit Wasser wurde die Trübung viel stärker, was namentlich das Filtriren erschwerte oder wenigstens als nutzlos erscheinen liess. Der aus dem warmen, alkalischen Filtrat sich ausscheidende Körper hatte sich bis zum anderen Tage gut abgesetzt und wurde für sich behandelt. Er hinterliess keinen anorganischen Rückstand beim Glühen, war also kein Natriumsalz. Er wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, die kochende Lösung zur Entfernung von Harz

durch ein Faltenfilter gegossen und krystallisiren lassen. Sie lieferte dabei prachtvolle, glänzende, dreieckig gestaltete, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 138°.

Die alkalische Mutterlauge wurde verdünnt und mit Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Die erste Fällung ist mehr oder weniger gefärbt, die späteren sind fast rein weiss. Das Produkt erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich, doch verschieden von dem zuerst isolirten (138°).

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether. Er wurde zuerst aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt; man kann jedoch einfacher Wasser dazu verwenden. Der Körper schmilzt dabei unter Wasser und wird mit immer neuen Portionen kochenden Wassers so lange ausgezogen, bis nichts mehr auskrystallisirt. Es bleibt schliesslich eine beträchtliche Menge Harz im Kolben zurück. Die erste Abkochung ist am unreinsten, die späteren Auszüge sind rein weiss; es sind kleine, platte Nädelchen vom Schmelzpunkt 106°.

Analysen.

Die Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmungen wurden im geschlossenen Bajonettrohr ausgeführt, weil die Substanz innig mit Kupferoxyd vermischt sein muss, um vollständig zu verbrennen. Die Jodbestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode durchgeführt.

I. Körper vom Schmelzpunkt 138°.

0,1049 Grm. Subst. lieferten 0,0277 Grm. H_2O und 0,1289 Grm. CO_2.
Entsprechend 2,94 % H und 33,49 % C.

0,1479 Grm. Subst. lieferten 0,1383 Grm. AgJ, entspr. 50,53 % C.

Berechnet auf $C_6H_3J<\begin{matrix}CH_2\\OH\end{matrix}.OH$.

2,80 % H 33,60 % C 50,80 % J.

II. Körper vom Schmelzpunkt 106°.

1. 0,1204 Grm. Subst. lieferten 0,0186 Grm. H_2O und 0,0998 Grm. CO_2.
Entsprechend 1,75 % H und 22,67 % C.

2. 0,1084 Grm. Subst. lieferten — [1]) 0,0907 Grm. CO_2.
Entsprechend 22,70 % C.

---

[1]) H-Bestimmung durch ein Versehen verunglückt.

1. 0,1309 Grm. Subst. lieferten 0,1622 Grm. AgJ, entspr. 66,96 % J.
2. 0,1138 Grm. Subst. lieferten 0,1422 Grm. AgJ, entspr. 67,53 % J.

Berechnet auf $C_6H_2J_2 < \begin{matrix} CH_2.OH \\ OH \end{matrix}$: 1,60 % H; 22,35 % C; 67,55 % J.

Durch die Analyse ist das verschiedene Verhalten dieser Körper gegenüber Sodalösung hinreichend erklärt. Es ist ganz natürlich, dass das Monojodsaligenin schwächer saure Eigenschaften zeigt als das Dijodsaligenin und infolge dessen leichter als das letztere seine salzbildende Tendenz durch Verdünnung des alkalischen Lösungsmittels einbüsst. Dass dieselbe auch beim Dijodsaligenin ziemlich schwach ist, zeigt die Thatsache, dass das Alkali erst eine gewisse Concentration besitzen muss, um das Dijodsaligenin in Lösung zu erhalten. Beim Fällen aus alkalischer Lösung ist bereits alles ausgeschieden, wenn die Flüssigkeit noch deutliche alkalische Reaction gegen Lackmus zeigt.

Um die Löslichkeitsverhältnisse noch einmal zusammenzufassen, sei gesagt: Das Dijodsaligenin (106°) löst sich bereits in der Kälte in ganz verdünnter Sodalösung viel leichter als in Wasser. Bei dem Monojodsaligenin (138°) ist diese Löslichkeitsvermehrung in Wasser durch den Gehalt an Na_2CO_3 viel geringer. Aus demselben Grunde scheidet es sich auch aus concentrirter heisser Sodalösung beim Erkalten aus, und zwar als freie Verbindung, nicht als Na-Salz. In heissem Wasser ist das Monojodsaligenin viel leichter löslich als das Diderivat und scheidet sich beim Erkalten auch in grösserer Menge wieder aus.

Auffallend ist, dass durch den Eintritt von 1 Atom Jod in das Saligeninmolekül dessen Schmelzpunkt stärker in die Höhe gerückt wird als beim Eintritt von 2 Atomen Jod.

B. Jodirungsversuche unter anderen Bedingungen.

Obgleich bei dem vorigen Ansatz die auf das Monoderivat berechnete Jodmenge angewendet worden war, hatte sich der grösste Theil des gebildeten Monojodsaligenins mit noch unverbrauchtem Jod umgesetzt zu Dijodsaligenin, sodass der Process in der Hauptsache nach folgender Gleichung verlaufen war:

$$2C_6H_4 \begin{matrix} CH_2.OH \\ OH \end{matrix} + 4J_2 + 2HgO \longrightarrow 2C_6H_2J_2 \begin{matrix} CH_2.OH \\ OH \end{matrix} + 2HgJ_2 + 2H_2O.$$

Es musste also ein grosser Theil Saligenin unverändert geblieben sein. Dass derselbe sich den Beobachtungen entzogen hat, wird durch die leichte Löslichkeit des Saligenins in Wasser, sowie durch seine Flüchtigkeit erklärlich. Die Mutterlaugen wurden zwar eingeengt, es konnte aber kein reines Produkt daraus isolirt werden. Möglicherweise ist dasselbe beim Process oder bei der Aufarbeitung verharzt und wäre dann in dem beim Auskochen der Fällung mit Wasser im Kolben verbliebenen Rückstand zu suchen.

Es handelte sich nun darum, die Reaction so zu leiten, dass Monoderivat in vorwiegender Menge entstand. Bei einigen weiteren Ansätzen bekam ich fast gar nichts davon. Unter Anderem versuchte ich, unter Anwendung von Eiskühlung zu operiren. Dieselbe hatte fast gar keinen Einfluss auf die Umsetzung. Jedenfalls kommt es darauf an, die Einwirkung des Jods zu verlangsamen, zu verzögern. Eine derartig verzögerte Einwirkung glaubte ich dadurch zu erreichen, dass ich das HgO ganz wegliess und erst gegen Ende die entstandene HJ-Säure nach und nach durch Zusatz kleiner Mengen Sodalösung abstumpfte. Ich operirte hierbei nicht in alkoholischer Lösung wie bisher, sondern in wässriger, unter Zusatz der erforderlichen Menge Jodkaliums zur Lösung des Jods. Es schied sich gegen Ende des Processes ein etwas verharztes Produkt aus, welches beim Zusatz von überschüssiger concentrirter Sodalösung sich nur zum Theil löste, also aus einem Gemisch von Di- und Monojodsaligenin bestand. Offenbar hat hierbei die Jodirung erst auf Zusatz des Alkalis stattgefunden, sonst hätte sich aus der tief dunkelbraunen Lösung, in die bereits alles Jod eingetragen war, das Jodirungsprodukt ausscheiden müssen.

Die weitere Aufarbeitung des auf Zusatz von concentrirter Sodalösung unlöslich Gebliebenen auf Monojodsaligenin gestaltete sich folgendermaassen. Concentrirte heisse Sodalösung wie früher zu verwenden, schien mir unrathsam, da dieselbe wohl eine geringe Verharzung zur Folge hat. Auch mit NaOH oder NH_3 statt mit Na_2CO_3 wurde zu operiren versucht, aber als unpraktisch verworfen, da dabei namhafte Mengen von Quecksilberverbindungen mit gelöst werden, die beim Fällen das Produkt verunreinigen. Es wurde demnach

als am zweckmässigsten erachtet, das etwas verharzte Produkt zur Extraction des eingeschlossenen Dijodsaligenins mit ziemlich concentrirter Sodalösung in der Kälte sorgfältig zu verreiben und dann den Rückstand mit kleinen Mengen kochenden Wassers auszuziehen. Diese Abkochungen werden, um darin herumschwimmendes Harz zurückzuhalten, heiss durch ein Faltenfilter gegossen, und dies wird so oft wiederholt, bis das im Kolben zurückbleibende Harz nur noch wenig Krystalle an das Wasser abgiebt. Der erste Auszug ist etwas gefärbt und verunreinigt, doch findet sich hier das Monoderivat am meisten angereichert. Die späteren Auszüge werden immer weisser und ärmer an Monoderivat; der letzte enthält reines Dijodsaligenin, welches durch Verreiben des Rohproduktes mit Sodalösung nicht vollständig extrahirt werden kann; versetzt man aber den Inhalt der Krystallisirschaalen vor dem Absaugen mit wenigen Tropfen concentrirten Na_2CO_3, so löst es sich sofort in Folge seiner fein-krystallinischen Beschaffenheit. Das abgesaugte Monojodsaligenin ist nun frei von Diderivat, aber noch nicht rein. Dies zeigt schon sein Aeusseres. Während es in reinem Zustand dreieckige, silberweisse Blättchen darstellt, tritt es hier in Form von derben Spiessen auf, die erst durch fortgesetztes Umkrystallisiren durch eine Reihe von Uebergangsstufen hindurch allmählich in Blättchen übergehen. Die Krystallform ist aber ausser durch gewisse Verunreinigungen noch bedingt durch die Concentration sowie durch die Alkalität oder Acidität der Mutterlauge.

Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren immer noch sehr mangelhaft, etwa 1 Grm. Mono- und 1—2 Grm. Dijodsaligenin aus $8^1/_2$ Grm. Saligenin(!).

C. Versuche über die Empfindlichkeit des Saligenins und seiner Jodderivate gegenüber Säuren und Alkalien.

1. Saligenin.

Wird von verdünnten Mineralsäuren in der Wärme sofort, in der Kälte beim Stehen zersetzt. Verdünnte Sodalösung bringt in der Kälte keine Veränderung hervor; in der Wärme aber, ebenso wie im concentrirten Zustande bereits in der Kälte, tritt eine leichte Verfärbung ein. Die Lösung bekommt

einen Stich ins Gelb-Braune. Natronlauge, verdünnt und concentrirt, warm und kalt, ruft ebenfalls diese Verfärbung hervor, besonders stark in der Wärme.

2. Monojodsaligenin.

Verdünnte Schwefelsäure bringt keine Veränderung hervor, selbst im kochenden Zustande nicht. Die gelösten Blättchen krystallisiren aber beim Abkühlen in Spiessen (vgl. S. 12). Kohlensaure oder kaustische Alkalien wirken nicht ein, rufen höchstens eine geringe Gelbfärbung hervor.

3. Dijodsaligenin.

Verdünnte Schwefelsäure zeigt selbst beim Kochen keine Einwirkung. Kohlensaure und kaustische Alkalien rufen nur beim Kochen eine ganz geringe Gelbfärbung hervor.

Wie diese Versuche zeigen, ist also durch den Eintritt der Jodatome die Empfindlichkeit des Saligenins ganz bedeutend herabgemindert worden.

D. Farbenreactionen.

Da das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Eisenchloridlösung bei vielen Phenolabkömmlingen zur Charakterisirung dient, so habe ich diese Reactionen am Saligenin und seinen Jodderivaten ausgeführt und im Folgenden zusammengestellt.

1. conc. H_2SO_4.

Substanz	Im trocknen Zustande übergossen	In alkoholischer Lösung
Saligenin . . .	Intensive Rothfärbung	Hellrother Niederschlag
Monojodsaligenin	Braun- bis Schwarzfärbung	Rothbrauner Niederschlag
Dijodsaligenin .	„ „ „	Rothbrauner Niederschlag

2. Eisenchloridlösungen.

Saligenin	Intensive (Indigo)-Blaufärbung	Intensive Blaufärbung
Monojodsaligenin	Ganz schwache Blaufärbung	Intens. Blaufärbung mit einem Stich ins Grüne
Dijodsaligenin	noch schwächere „	Intens. Blaufärbung mit einem stärkeren Stich ins Grüne

II. Jodirung des Salicylaldehyds.

Mit Rücksicht auf die nahe genetische Beziehung, in welcher der Salicylaldehyd zum Saligenin einerseits und zur Salicylsäure andererseits steht, schien es mir von Interesse, die entsprechenden Derivate dieser Substanz kennen zu lernen. Die Jodirung wurde wie beim Saligenin nach der Weselsky'schen Methode unternommen.

A. Hauptversuch.

Es wurden 20 Grm. Salicylaldehyd gelöst in $^3/_4$ Lit. 96procent. Alkohols. Dazu wurde die aufs Monojodderivat berechnete Jodmenge (42 Grm.) in kleinen Portionen zugegeben und damit abwechselnd Quecksilberoxyd, welches immer nach dem Eintragen sorgfältig mit einem Glasstab zerstossen wurde, damit es besser wirken konnte. Das Rührwerk ging 1 Tag lang. Der Geruch nach Salicylaldehyd verschwand nicht. Das Jodirungsprodukt war in der angewandten Menge Alkohol nur zum Theil löslich; ein Theil fiel schon während des Versuchs neben krystallinischem HgJ_2 in gelben Flocken aus. Als der Process, der sich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix} + 2J_2 + HgO \longrightarrow 2\,C_6H_3J\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix} + HgJ_2 + H_2O$$

vollziehen sollte, zu Ende war, saugte ich das Ungelöste ab und wusch mit Alkohol sehr sorgfältig nach, bis der Rückstand frei von unumgesetztem Salicylaldehyd war. Dieser befindet sich dann in der alkoholischen Lösung, die von dem ausgefallenen und abgesaugten Produkt getrennt weiter behandelt wurde.

1. Aufarbeitung des salicylaldehydfreien Reactionsschlammes.

Derselbe wurde zur Trennung von der Hauptmenge der Quecksilberverbindungen mit heissem Alkohol extrahirt, ein Verfahren, das keineswegs sehr praktisch ist, da sich im Alkohol ausser der organischen Substanz beträchtliche Mengen von Quecksilberverbindungen mit lösen. Dieselben blieben also auch hier nach dem Abdestilliren des Alkohols der organischen

Substanz beigemengt. Verleitet durch einen Vorversuch, bei dem ich schöne Krystalle der Natriumverbindung bekam, glaubte ich die weitere Reinigung durch Auskochen mit Sodalösung bewirken zu können. Ich musste mich bald überzeugen, dass dieser Weg nicht zum Ziele führte. Die beim Abkühlen der alkalischen Lösung sich abscheidenden gelben Blättchen des Na-Salzes sehen zwar sehr schön aus, liessen sich aber nicht reinigen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser zeigte sich, dass das Salz sich mit Wasser dissociirte, so dass man die Lösung sehr stark alkalisch machen muss, um das Ausscheiden von Flocken der freien Verbindung zu vermeiden. Dann verliert man aber einen grossen Theil, der sich aus der stark alkalischen Lösung nur durch Ansäuern gewinnen lässt. Wegen dieser Unbequemlichkeiten löste ich Alles in Na_2CO_3, bis auf einen gelblichen Rückstand, der wohl eine Quecksilberverbindung darstellt, und fällte dann mit Salzsäure — ein Theil fällt bereits beim Sättigen mit CO_2 — die freie Verbindung aus. Diese Fällungen sehen übrigens ziemlich verharzt aus. Sie wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Der Körper geht bei ziemlich starkem Dampf über, scheidet sich dabei theilweise schon im Kühler aus und stellt eine Masse von grauweissen, weichen, verfilzten Nädelchen dar.

Dieselben wurden zur Reinigung in Ligroïnlösung $^1/_2$ Stunde lang am Walther'schen Kühler mit frisch ausgeglühter Thierkohle gekocht. Beim Abkühlen schieden sich schöne grünlichweisse Nädelchen aus, welche durch weiteres Kochen mit Thierkohle immer weisser wurden und schliesslich einen Schmelzpunkt von 108° zeigten. Bei 190° bräunen sie sich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1.	0,1543	Grm.	Subst.	lieferten [1])	——	Grm.	H_2O	entspr.	——	% H
	„	„	„	„	0,1282	„	CO_2	„	22,74	„ C
2.	0,1000	„	„	„	0,0111	„	H_2O	„	1,20	„ H
	„	„	„	„	0,0836	„	CO_2	„	22,80	„ C
3.	0,2233	„	„	„	0,2815	„	AgJ	„	68,13	„ J

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix}$: 1,07 % H; 22,45 % C; 67,90 % J.

[1]) H-Bestimmung verunglückt.

Wir haben also hier das Dijodderivat vor uns. Es ist also, wie beim Saligenin, ein grosser Theil des Processes nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases} + 4\,J_2 + 2\,HgO \longrightarrow 2\,C_6H_2J_2\begin{cases}CHO\\OH\end{cases} + 2\,HgJ_2 + 2\,H_2O.$$

Die beträchtliche Quantität Salicylaldehyd, die in Folge dessen unumgesetzt bleiben musste, fand sich auch thatsächlich bei der Verarbeitung der alkoholischen Lösung vor.

2. Aufarbeitung der alkoholischen Lösung.

Aus derselben wurde der Alkohol abdestillirt, bis Salicylaldehyd mit anfing überzugehen. Hierbei blieb im Kolben ein Oel zurück, welches beträchtliche Mengen Salicylaldehyd enthielt, ferner die im Alkohol gelöst gewesenen Hg-Verbindungen. Zur Trennung von diesen wurde es durch ein Saugfilter gegossen und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es geht bei ganz schwachem Dampf zunächst der Salicylaldehyd über. Wenn dieser noch nicht ganz heraus ist, beginnt ein Jodprodukt überzugehen, welches sich im Kühler und in der Vorlage in fester Form ausscheidet und roh einen Schmelzpunkt von ca. 60° besitzt. Bei stärkerem Dampf gesellt sich dann ein zweites Produkt bei, welches zuletzt allein und ziemlich rein übergeht und einen Schmelzpunkt von ca. 106,5° zeigt, also das bereits isolirte Dijodderivat darstellt. Im Destillirkolben blieb nur eine äusserst geringe Menge von Harz zurück.

Das niedrig schmelzende Produkt, das seinem ganzen Verhalten nach als ein Monojodderivat anzusprechen war, löst sich sehr leicht in allen möglichen organischen Lösungsmitteln, eine Eigenschaft, die seine Reinigung ganz bedeutend erschwert. Vom beigemengten Dijodderivat versuchte ich es zuerst durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser zu trennen, ferner durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Krystalle blieben aber schmierig, auch nachdem die Lösung vorher lange mit Thierkohle gekocht worden war und dann eine Nacht im Eisschrank gestanden hatte. Am schwersten löste sich das Produkt in Petroläther, bedeutend leichter in Ligroïn. Die Masse wird zweckmässig

am Walther'schen Kühler mit kochendem Ligroïn in kleinen Portionen ausgezogen. Das Monoderivat ist in dem ersten Auszug angereichert und bleibt beim Abkühlen in den Mutterlaugen, während Diderivat auskrystallisirt. Die späteren Auszüge enthalten fast nur Diderivat. Statt mit heissem kann man das Gemisch auch mit kaltem Ligroïn ausziehen, was vielleicht noch zweckmässiger ist, da dann weniger Diderivat mit in Lösung geht. Jedenfalls wird man durch fortgesetzte Behandlung der Mutterlaugen auf die angegebene Weise die endliche Reindarstellung bewerkstelligen können. Petroläther ist dann zum Umkrystallisiren der bereits isolirten Substanz gut zu verwenden. Ein völlig reines Produkt habe ich nicht erhalten können, da mir durch die fortgesetzten Operationen das Material zu sehr zusammengeschmolzen war. Die Analyse von einer Probe, die mir die verhältnissmässig reinste zu sein schien (Schmelzp. 52°—55°), ergab ca. 1% C zu wenig, was auf einen Gehalt an Diderivat hinweist.

B. Jodirungsversuche unter modificirten Bedingungen.

Bei den Versuchen, die Reaction so zu leiten, dass Monoderivat in vorwiegender Menge gebildet würde, hielt ich mich zunächst an die beim Saligenin gesammelten Erfahrungen. Es zeigte sich nun, dass, wenn man das HgO bei der Jodirung weglässt, die Reaction sehr bald zum Stillstand kommt. Das Jod wirkt überhaupt nicht weiter ein und kann neben unverändertem Salicylaldehyd durch Wasserzusatz ausgeschieden werden. Bringt man jetzt auch noch so allmählich HgO hinzu, so verläuft — in Folge der beträchtlichen Concentration des gelösten Jods — die Reaction wieder zu stürmisch. Bei der gerade umgekehrten Versuchsanordnung, wobei ich das gelöste Jod langsam zu der Reactionsflüssigkeit, in der sich immer überschüssiges, fein zertheiltes HgO befand, hinzutropfen liess, bekam ich wenigstens eine etwas bessere Ausbeute, jedoch kaum mehr als 10% der Theorie.

Bei dem Versuch, mit ganz schwachem Wasserdampf eine Trennung der beiden Derivate zu erreichen, zeigte sich, dass bereits mit dem nicht umgesetzten Salicylaldehyd zusammen eine beträchtliche Menge Dijodverbindung übergeht. An eine Trennung auf diesem Wege war also nicht zu denken.

Um die Löslichkeitsverhältnisse noch einmal zusammenzufassen, sei gesagt: Der Monojodsalicylaldehyd ist sehr leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, in Pyridin, Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, Ligroïn, schwerer in Petroläther. Der Dijodsalicylaldehyd ist sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Aceton bereits in der Kälte, schwerer löslich und gut krystallisirbar aus Aethyl-, Methylalkohol und Ligroïn.

In kohlensauren Alkalien lösen sich beide Verbindungen bereits in der Kälte. Durch die Gegenwart der CHO-Gruppe hat das Phenolhydroxyl also stärker saure Eigenschaften erlangt als im Saligenin.

Eine ähnliche Abnormität bezüglich der Schmelzpunkte wie bei den Saligeninderivaten ist hier nicht zu constatiren.

C. Condensationsprodukte des Dijodsalicylaldehyds mit Basen.

Da dieselben zur Charakterisirung dienen, so habe ich eine Anzahl davon hergestellt, die ich im Folgendem beschreibe.

1. Condensation mit Phenylhydrazin.

Die Componenten (1 Grm. Dijodsalicylaldehyd mit 0,3 Grm. [etwas überschüssigem] Phenylhydrazin) wurden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst und eine Zeit lang im Kochen erhalten. Beim Abkühlen bekam ich schöne derbe, gelbe Nadeln, welche abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit Wasser gewaschen wurden. Aus den Mutterlaugen liess sich kein reines Produkt gewinnen. Die Krystalle wurden aus Eisessig (auch verdünnte Essigsäure ist anzuwenden) umkrystallisirt und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 167,5°. Hat man zur Krystallisation reinen Eisessig (ohne Wasserzusatz) benützt, so kann man aus den Mutterlaugen durch Wasserzusatz ein genügend reines Produkt abscheiden, welches umkrystallisirt denselben Schmelzpunkt zeigt. Eine isomere Modification, wie sie vom Salicylaldehydphenylhydrazon[1]) bekannt ist, wäre also hierbei nicht aufgetreten.

[1]) Die zweite Modification des Salicylaldehydphenylhydrazons ist von H. Biltz zuerst beschrieben worden. Ber. 27, 2288. Sie entsteht

Eine N-Bestimmung, die im offenen Bajonettrohr ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

0,1437 Grm. Substanz lieferten 7,5 Ccm. N [750,5 Mm., 15° C.] entspr. 6,06% N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}OH\\CH\\N{-}NHC_6H_5\end{matrix}$: 6,04 % N.

Das Dijodsalicylaldehydphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Umkrystallisiren lässt es sich am besten aus Eisessig oder Benzol; bei den anderen Lösungsmitteln fällt es äusserst träge aus. Aus Aether erhielt ich beim langsamen Verdunsten schöne grosse Krystalle.

Der Versuch, eine Scheidung des oben erwähnten untrennbaren Gemischs von Mono- und Dijodsalicylaldehyd durch Ueberführung dieser Substanzen in die entsprechenden Hydrazone zu bewerkstelligen, scheiterte an der Verharzung der Eisessiglösungen beim Eindampfen.

2. Condensation mit Hydrazin (als Sulfat angewendet).

Eine wässrige Lösung von Hydrazinsulfat wird in der Siedehitze zu einer schwach alkalischen wässrigen Lösung des Dijodsalicylaldehyds gegeben (etwas mehr als 1 Mol. auf 2 Mol. Aldehyd). Es scheidet sich beim Zusammengiessen eine gelbe, flockige Masse ab, die sich bei genügend überschüssigem Hydrazinsulfat scharf von der darüber stehenden Flüssigkeit sondert. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol (auch Pyridin ist zu verwenden) umkrystallisirt. In anderen Solventien wie Alkohol, Aether, Eisessig, Wasser ist es schwer löslich bis unlöslich. Alkalien lösen es nur bei starker Concentration. Bei ca. 200° verkohlt es, ohne zu schmelzen.

Eine N-Bestimmung, die im offenen Bajonettrohr ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

in geringer Ausbeute beim Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung.

0,0657 Grm. Substanz lieferten 2,3 Ccm. N [768 Mm., 15,7°]; entsprechend 3,77 % N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}OH & OH\\ CH & CH\\ \| & \|\\ N & N\end{matrix}J_2H_2C_6$: 3,77 % N.

Es sind also, wie erwartet, bei beiden Amidogruppen des Hydrazins die H-Atome durch Aldehydreste (Dijodoxybenzylidenreste) ersetzt worden. Die früher von Curtius[1]) theoretisch möglich gehaltene Formel: $RCH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}HCR$[2]) für diese Körperclasse ist jetzt von diesem Forscher auf Grund seiner eigenen Arbeiten fallen gelassen.

3. Condensation mit Hydroxylamin (als Hydrochlorid angewandt).

Die Componenten (3 Grm. Dijodsalicylaldehyd und 0,6 Grm. [etwas überschüssiges] salzsaures Hydroxylamin) lieferten beim Zusammengiessen der heissen wässrig-alkoholischen Lösungen einen weissen Krystallbrei, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus den Mutterlaugen kann das Gelöste durch Wasser gefällt werden. Man bekommt dann nach dem Umkrystallisiren dieselben weissen, verfilzten Nädelchen, die auch unter dem Mikroskop keine Unterschiede von dem zuerst isolirten aufwiesen. Eine zweite Modification des Oxims wäre demnach nicht aufgetreten, wie ja auch vom Salicylaldehyd selbst nur ein Oxim bis jetzt bekannt ist.[3])

Die Substanz verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 200°.

2 N-Bestimmungen, die im offenen Bajonettrohr ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

[1]) Th. Curtius u. L. Pflug, Darstellung von secundären, asymmetrischen Hydrazinen durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Hydrazinhydrat. Journ. pr. Chem. [2] **44**, 535.

[2]) Th. Curtius und K. Thun, das. S. 161; Th. Curtius und F. Rauterberg, das. S. 192; Th. Curtius, das. **39**, 107.

[3]) Hantzsch, Ber. **24**, 31.

1. 0,1210 Grm. Substanz lieferten 3,4 Ccm. N [767 Mm., 18°]; entsprechend 3,31 % N.

2. 0,1912 Grm. Substanz lieferten 5,25 Ccmm. N [767 Mm., 16°]; entsprechend 3,23 % N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}OH\\CH\\NOH\end{matrix}$: 3,58 % N.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Ferner löst sie sich in Natronlauge schon in der Kälte und fällt mit HCl wieder aus. Mit heisser concentrirter Salzsäure scheint eine Spaltung in die Componenten stattzufinden.

4. Condensation mit Anilin und mit p-Toluidin.

Beim Zusammengiessen der Componenten in heisser alkoholischer Lösung schieden sich die Körper fast analysenrein aus. Auch die Mutterlaugen liefern beim Einengen ein reines Produkt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man prachtvolle, zarte, roth- oder orangegefärbte, seideglänzende Nadeln. Der Schmelzpunkt ist merkwürdiger Weise bei beiden Körpern derselbe, nämlich genau 147,5°. Ein Gemisch der beiden Körper schmolz dagegen bei ca. 125°. Beide Körper sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in Benzol, schwerer in Ligroïn. Von jedem der beiden Körper wurde eine N-Bestimmung ausgeführt (nach der Methode im offenen Bajonettrohr); dieselben ergaben folgende Zahlen:

0,0929 Grm. Substanz lieferten 2,65 Ccm. N [765 Mm.; 15,3°]; entsprechend 3,04 % N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}OH\\CH\\NC_6H_5\end{matrix}$: 3,10 % N.

0,1186 Grm. Substanz lieferten 2,85 Ccm. N [766 Mm., 15°]; entsprechend 2,64 % N.

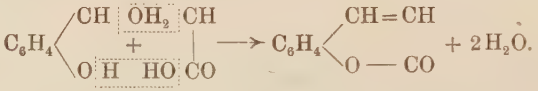
Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}OH\\CH\\N.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$: 3,01 % N.

Die Körper wären demnach als Anhydrodijodsalicylaldehyd-anilin (bezw. -p-toluidin) zu bezeichnen oder auch als Dijod-o-oxybenzyliden-anilin (bezw. -p-toluidin).

In Natronlauge lösen sich die Körper sehr träge, erst beim Kochen vollständig. Aus der alkalischen Lösung fällt mit Essigsäure ein röthlich gelbes Produkt, welches unzersetzt zu sein scheint. Mit HCl findet dagegen Spaltung in die Componenten statt.

D. Synthese der jodirten Cumarine nach Perkin.

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich bekanntlich das Cumarin synthetisch aus Salicylaldehyd, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid gewinnen:

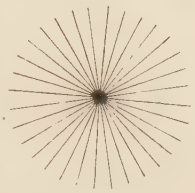


Die entstehende Cumarsäure $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\OH\quad COOH\end{cases}$ (o-Oxy-zimmtsäure) geht bei den Reactionsbedingungen sofort in ihr inneres Anhydrid (das Cumarin) über. Bei den folgenden Versuchen ist bezüglich der Mengenverhältnisse der angewandten Materialien ein Versehen untergelaufen, welches aber kaum störend gewirkt haben kann, wie man aus der verhältnissmässig leidlichen Ausbeute ersieht.

1. Darstellung des Dijodcumarins.

1,9 Grm. Dijodsalicylaldehyd, 3,7 Grm. vollständig trocknes, wasserfreies Natriumacetat und 11 Grm. Essigsäureanhydrid wurden, nachdem sie sorgfältig vermischt, in einem Kolben, der mit Luftkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehen war, vermittelst Oelbad 6 Stunden lang auf ca. 180° erhitzt (Thermometer im Oel). Der Kolbeninhalt wurde nun mit heissem Wasser in einen 1 Lit.-Rundkolben gespült und der Wasserdampfdestillation unterworfen, um überschüssige Essigsäure und etwa unumgesetzten Dijodsalicylaldehyd zu verjagen. Im Kolben war ein schmutzig brauner Rückstand hinterblieben, der von der Flüssigkeit, die nur essigsaures Natron enthielt, abfiltrirt und sodann mit viel Alkohol ausge-

kocht wurde. Der dunkelbraune alkoholische Extrakt wurde zur Reinigung lange Zeit am Walther'schen Kühler mit Thierkohle gekocht und schied dann beim Erkalten schöne weisse, krystallinische Flocken ab, die unter dem Mikroskop als aus kleinen Nädelchen bestehend sich erwiesen, die zu sternförmigen, wunderbar regelmässig gebauten Aggregaten zusammengeordnet waren. (Siehe die nebenstehende Skizze.) Aus den Mutterlaugen liess sich durch Einengen eine weitere Portion gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Der Körper ist unlöslich in Wasser schwer löslich in Aether, etwas leichter in Alkohol. In Alkalien löst er sich nur beim längeren Kochen und wird durch Säuren wieder ausgeschieden.



Aus Mangel an Material konnte ich nur eine Analyse ausführen; doch lassen mich die Eigenschaften dieser Substanz nicht im Zweifel darüber, dass ich das gesuchte Dijodcumarin vor mir habe.

0,0690 Grm. Substanz lieferten 0,0682 Grm. CO_2; entspr. 27,00 % C. H-Bestimmung verunglückt.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ O-CO\end{matrix}$: 27,12 % C.

2. Darstellung des Monojodcumarins.

Als Ausgangsmaterial diente mir das rückständige Gemisch von Monojodsalicyldehyd, welches, wie erinnerlich, allen Trennungsversuchen so erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Es wurden davon 2,3 Grm. mit 2 Grm. trocknem Natriumacetat und 5 Grm. Essigsäureanhydrid wie beim vorigen Versuch unter Ausschluss von Feuchtigkeit 1 Tag lang auf 190° erhitzt, dann in einen geräumigen Kolben gespült und hierin der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Es gingen bei starkem Dampf geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Produktes über, während im Kolben — ähnlich wie beim vorigen Versuch — ein brauner Klumpen zurückblieb. Während des Abkühlens schied sich aus der Flüssigkeit im Kolben eine Wolke von weissen Krystallflocken ab, die, wie der Schmelzpunkt (ca. 155°) zeigte, identisch waren

mit dem übergegangenen Produkt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, worin es schwer löslich, blieb der Schmelzpunkt noch ziemlich unregelmässig. Aus Aether krystallisirt es in originellen baumartig verzweigten Gebilden (was unter dem Mikroskop besonders deutlich zu sehen ist [siehe die nebenstehende Skizze]) vom Schmelzp. $163^3/_4{}^0$—$165^1/_4{}^0$, also immer noch nicht ganz rein.

Aus dem erwähnten braunen Klumpen liess sich durch Extrahiren mit Alkohol und Kochen mit Thierkohle eine weitere Portion desselben Körpers gewinnen, doch war das Material zu einer Analyse leider nicht ausreichend.

Die Substanz ist mit allergrösster Wahrscheinlichkeit als ein Monojodcumarin anzusprechen. Ihre Eigenschaften stehen ungefähr in der Mitte zwischen denen des Cumarins und des bereits isolirten Dijodcumarins. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether. In concentrirter und verdünnter Sodalösung und Natronlauge ist sie auch beim längeren Stehen und Schütteln unlöslich. Nur beim längeren Kochen löst sie sich in Natronlauge und lässt sich durch Säuren wieder ausfällen.

Anhang zum Salicylaldehyd.

Eine vielen aromatischen Aldehyden eigenthümliche Reaction ist die Spaltung in den entsprechenden Alkohol und die entsprechende Säure, die sie unter dem Einflusse von concentrirter Kalilauge erleiden, z. B.:

$$2\,C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup H\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix} + H_2O \longrightarrow C_6H_5C\begin{matrix}\diagup H_2\\ \diagdown\!\!\!\diagdown OH\end{matrix} + C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown OH\end{matrix}.$$

Eine zweite sehr bekannte Reaction ist die sogenannte Benzoïncondensation, die beim Kochen mit KCN stattfindet, z. B.:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + O=\underset{\underset{H}{|}}{C}.C_6H_5 \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C_6H_5C}-(OH)C-C_6H_5.$$

Wie sich der Salicylaldehyd bei der gleichen Behandlungsweise verhält, darüber sind wohl Versuche angestellt worden[1]), doch ist nichts Positives darüber an die Oeffentlichkeit gedrungen. Ich habe, um diese Lücke auszufüllen, die diesbezüglichen Versuche aufgenommen und theile hier, da dieselben nur in entfernterem Zusammenhang mit dem eigentlichen Thema stehen, nur ganz kurz die Resultate mit.

Was die Spaltung anlangt, so habe ich dieselbe unter den verschiedensten Bedingungen versucht (auch unter Anwendung von Druck und höherer Temperatur), und es zeigte sich dabei, dass der Salicylaldehyd und seine Jodderivate dieser Reaction durchaus unzugänglich sind.

Bei der versuchten Benzoïncondensation, die ich unter den genau vorschriftsmässigen Bedingungen (s. Gattermann: Praxis) ausführte, reagirte nur die durch den stärker sauren Salicylaldehyd aus dem KCN in Freiheit gesetzte Blausäure mit dem nicht umgesetzten Aldehyd unter Bildung eines Körpers $C_{22}H_{16}N_2O_3$ (Schmelzp. 165,5°), den Reinecke und Beilstein[2]) im Jahre 1865 unter dem Namen Hydrocyansalid beschrieben haben. Als ich diesen Verlauf des Processes dadurch zu umgehen suchte, dass ich statt des freien Aldehyds dessen Kaliumsalz anwandte, trat nach langem Kochen totale Verharzung ein.

Der Grund für das Ausbleiben der Spaltung wie der Benzoïncondensation dürfte wohl in beiden Fällen derselbe sein: er liegt in der Gegenwart der Phenolhydroxylgruppe, vermöge deren ein sehr beständiges, wenig reactionsfähiges Alkalisalz sich bildet.

III. Jodirung des p-Oxybenzaldehyds.

Die Jodsubstitutionsprodukte des p-Oxybenzaldehyds sind, wie ich nachträglich erfuhr, bereits dargestellt und beschrieben

[1]) Arnold Rossel, Ann. Chem. **151**, 25; Richard Meyer, Ber. **14**, 2394; Zincke, Ann. Chem. **216**, 316 Anm.; Emil Fischer, Ann. Chem. **211**, 214.

[2]) Reinecke u. Beilstein, Ueber Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde. Ann. Chem. **136**, 169.

worden. Die erste Mittheilung darüber bringt Hertzfeld[1]), welcher ausser einigen anderen Derivaten den Dibrom- und Dijod-p-oxybenzaldehyd darstellte, aber diese Körper trotz Analyse als Monosubstitutionsprodukte ansah. Das Jodderivat gewann er durch Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Jod in wässrig-alkoholischer Lösung. Paal[2]) berichtigte diesen Irrthum, verbesserte die mangelhafte Ausbeute bei dieser Methode durch Zusatz von HJO_3 und gewann aus den Mutterlaugen von der Darstellung nach Hertzfeld's Methode den Monojod-p-oxybenzaldehyd, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute und mangelhafter Reinheit.

A. Darstellung des Dijod-p-oxybenzaldehyds.

Ich will im Folgenden nur kurz über die bei der Darstellung nach Weselsky's Verfahren erhaltenen Resultate berichten.

Zu einer Lösung von p-Oxybenzaldehyd in 70procent. Alkohol, in welcher immer etwas fein zertheiltes HgO vorräthig war, wurde die aufs Monoderivat berechnete Jodmenge in fester Form in ganz kleinen Portionen allmählich eingetragen. Es fiel auch hier neben HgJ_2 ein organischer Körper in gelblichen, krystallinischen Flocken aus, der laut Analyse das Dijodderivat war. Die abgesaugte Lösung enthielt neben wenig Dijodderivat nur nicht umgesetzten p-Oxybenzaldehyd. Derselbe wurde sehr sorgfältig durch fractionirtes Auskochen mit Wasser und wiederholte Krystallisation, sowie auch durch fractionirtes Ausfällen aus alkalischer Lösung auf einen Gehalt an Monoderivat untersucht, aber vergeblich. Ich konnte nicht eine Spur davon isoliren. Nach den Resultaten der Untersuchungen von Hertzfeld und Paal konnte mich diese schlechte Ausbeute an Monoderivat auch gar nicht wunder nehmen. Geht doch die Einwirkung des Jods selbst unter den für eine intensive Jodirung denkbar ungünstigsten Bedingungen — nämlich ohne Zusatz irgend eines die entstehende

[1]) Herm. Hertzfeld, Ueber Abkömmlinge des p-Oxybenzaldehyds. Ber. **10**, 2196.

[2]) C. Paal, Zur Kenntniss des p-Oxybenzaldehyds. Ber. **28**, 2407.

HJ-Säure bindenden und damit die Reaction beschleunigenden Agens — von Anfang an über die Bildung des Monojodderivats hinaus und strebt sofort zur Bildung des Diderivats.

Die Trennung dieses Körpers vom Hg-Schlamm bewirkte ich durch Verreiben mit kalter verdünnter Natronlauge (in concentrirter Natronlauge ist der Körper schwer löslich, ganz im Gegensatz zum freien Oxybenzaldehyd, der sich nur in concentrirter Lauge löst), Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit und Fällen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure. Der Ueberschuss an Salzsäure hat den Zweck, die fein vertheilten Hg-Verbindungen, die nach dem Fällen dem Produkt noch beigemengt sind, zu lösen. Es wird nun abgesaugt, gut mit HCl haltigem Wasser ausgewaschen und diese Behandlung ca. 2—3 Mal wiederholt, wobei aber die alkalische Flüssigkeit nicht lange stehen darf, da sie sich sonst stark bräunt. Der Körper ist dann rein weiss und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

B. Condensationsprodukte des Dijod-p-oxybenzaldehyds mit Basen.

Mit folgenden Basen habe ich Condensationsversuche ausgeführt: 1. Hydroxylamin, 2. Phenylhydrazin, 3. Anilin und p-Toluidin, 4. o- und p-Nitroanilin. Da die Körper Nr. 1—3, wie ich später erfuhr, ebenfalls bereits dargestellt und beschrieben sind[1]), so kann ich mich bei denselben kurz fassen. Sie schmelzen zum Theil erheblich tiefer als der Aldehyd (Schmelzp. über 190° unter Zersetzung) im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Dijodsalicylaldehyds. Die Darstellung dieser Condensationsprodukte ist durch den Umstand einigermaassen erschwert, dass ihre Löslichkeit entweder grösser ist als die des Aldehyds, oder nur wenig von der des Aldehyds differirt, wogegen sich die entsprechenden Dijodsalicylaldehydderivate meist schon beim Zusammengiessen der heissen concentrirten Lösungen krystallinisch abschieden.

---

[1]) C. Paal und L. Mohr, Ueber einige Derivate des m-Dijod-p-oxybenzaldehyds. Ber. 29, 2302; K. Auwers u. J. Reis, Ueber einige neue Derivate des p-Oxybenzaldehyds, des p-Cyanphenols und der p-Oxybenzoësäure. Daselbst S. 2355.

1. Condensation mit Hydroxylamin (als Hydrochlorid angewandt).

Beim Kochen von Dijod-p-oxybenzaldehyd mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin resultirt das Oxim, welches aus Alkohol umkrystallisirt gegen 210° unter Zersetzung schmilzt.

2. Condensation mit Phenylhydrazin.

Die Componenten vereinigen sich beim Kochen in Eisessiglösung zu dem Hydrazon, welches aus dem Eisessig umkrystallisirt kleine, gelbe Nadeln darstellt vom Schmelzp. 159°.

3. Condensation mit Anilin und p-Toluidin.

Die Körper wurden durch Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Es sind unansehnliche gelbe bis röthliche Pulver, die erst nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol jene prachtvollen Färbungen annehmen, wie sie in einer der citirten Abhandlungen beschrieben sind. Die auffallenden farbigen Eigenschaften dieser Körper sind jedenfalls nur durch die Krystallstructur bedingt. Beim Zerreiben der derben Krystalle resultirt ein unansehnliches röthlich-gelbes Pulver. Ebenso verlieren die Körper beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ihre Farbe. Die Schmelzpunkte fand ich zu 166° beim Anilin- und zu 190° beim p-Toluidinkörper. Beide Körper sind leicht löslich in Pyridin, weniger leicht in Alkohol (das Toluidincondensationsprodukt löst sich nur sehr träge), Benzol, noch schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Durch Wasserzusatz werden sie aus Pyridin- oder Alkohollösung nur in schlechter Form ausgeschieden. Die Fällungen des Anilinkörpers aus Alkohollösung zeigen je nach den Versuchsbedingungen ein ganz und gar wechselndes Aeussere. Sie nehmen alle Farbennuancen zwischen weiss und schwarz an, sind bald voluminös-flockig, bald kleinkrystallinisch-körnig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man immer wieder die violetten Blättchen zurück, von denen man ausgegangen ist. Beim Uebergiessen mit concentrirter Natronlauge färben sie sich gelb, in verdünnter lösen sie sich leicht beim Erwärmen auf zu einer hellgelben Flüssigkeit. Diese liefert

beim allmählichen Versetzen mit Essigsäure eine röthliche, flockige Fällung, die, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als unzersetztes Dijod-p-oxybenzaldehydanilin erweist.

Die alkalische Lösung liefert ferner beim Ausfällen mit viel HCl ein weisses Produkt, beim vorsichtigen Ausfällen mit möglichst geringem Ueberschuss ein hell gefärbtes Produkt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als reiner Dijod-p-oxybenzaldehyd erwies. Es hat also hierbei eine Spaltung in die Componenten stattgefunden, was beim Ausfällen mit Essigsäure nicht der Fall war. Es ist wohl anzunehmen, dass das Toluidinderivat, wie überhaupt alle diese Körper, sich hinsichtlich ihrer Spaltbarkeit genau ebenso verhalten. Beim Uebergiessen mit concentrirter HCl werden die violetten Blättchen roth, dann beim Kochen gelb, wobei offenbar eine Zersetzung statt hat.

4. Condensation mit o- und p-Nitroanilin.

Ich unternahm diese Versuche mit Rücksicht auf die eigenthümliche auffallende Farbe, welche die Condensationsprodukte mit Anilin und mit p-Toluidin aufwiesen, indem ich glaubte, dass durch den Eintritt der chromophoren NO_2-Gruppe der Farbenton vertieft oder in irgend welcher Weise modificirt würde.

Dijod-p-oxybenzaldehyd wurde mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss der betreffenden Base (beim o-Nitroanilin 2 Mol. auf 1 Mol. Aldehyd) in alkoholischer Lösung lange Zeit gekocht.

Beim Versuch mit o-Nitroanilin wurden beide Componenten in unveränderten Mengen wieder gewonnen. Eine Condensation war überhaupt nicht eingetreten. Die saure NO_2-Gruppe hat also — vermöge einer Art intramolekularer Salzbildung — so stark hemmend auf die Reacktionsfähigkeit der benachbarten NH_2-Gruppe gewirkt, dass diese ihre specifischen Eigenschaften nach aussen gar nicht bethätigen konnte.

Dagegen lieferte das p-Nitroanilin beim starken Eindampfen der alkoholischen Lösung ein Condensationsprodukt in Gestalt eines zinnoberrothen, feinkörnigen Pulvers, welches sehr schwer von dem beigemengten überschüssigen Amin zu befreien war. Auch durch Extraction mit kaltem und heissem Benzol, welches

mir hierfür am geeignetsten schien, konnte ich noch kein absolut reines Material bekommen. Da durch die vielen Reinigungsoperationen die Substanz zu sehr zusammengeschmolzen war, so kann ich keine analytischen Belege geben, doch ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die Zusammensetzung die analoge ist, wie bei den vorigen Condensationsprodukten. Demnach hätten wird ein Anhydro-dijod-p-oxybenzaldehyd-p-Nitroanilin vor uns. Die rothe Farbe des Körpers ist hier sehr wenig in die Augen stechend im Vergleich zu den prächtigen Farben der vorhin beschriebenen Produkte. Sie ist der Substanz eigenthümlich, nicht der Krystallform, denn beim Zerreiben zu feinem Pulver ändert sie sich nicht.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 210°, löst sich in Benzol, leichter in Methyl- und Aethylalkohol. Es war übrigens auch hier ein grosser Theil Aldehyd unumgesetzt geblieben, trotz des bedeutenden Ueberschusses an Amin.

Anhang zum p-Oxybenzaldehyd.

Der p-Oxybenzaldehyd gleicht in vielen Stücken dem o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd); doch wird offenbar der gegenseitige Einfluss der CHO- und der OH-Gruppe hier wegen ihrer grösseren Entfernung im Molekül nicht so zur Geltung kommen, wie beim Salicylaldehyd. Es war daher nicht ausgeschlossen, dass der p-Oxybenzaldehyd auch denjenigen Reactionen, wenn schon etwas schwer, zugänglich sei, die beim Salicylaldehyd wegen der starken gegenseitigen Beeinflussung der orthoständigen Gruppen versagen, nämlich der Spaltung und der Benzoïncondensation.

1. Spaltung.

Es wurden sowohl mit wässriger, wie mit alkoholischer Kalilauge Versuche angestellt und zwar in folgender Weise: Der p-Oxybenzaldehyd wurde mit starker wässriger Kalilauge lange gekocht, dann mit HCl angesäuert und der entstandene stark verharzte Niederschlag von der Lösung getrennt aufgearbeitet. Der p-Oxybenzaldehyd war total verschwunden, da-

für hatte sich neben Harz eine beträchtliche Menge p-Oxybenzoësäure gebildet; p-Oxybenzylalkohol war nicht eine Spur nachzuweisen. Die concentrirte Kalilauge hat also lediglich oxydirend auf den Aldehyd gewirkt und ihre Wirkungsweise ist somit vollkommen in Analogie zu setzen mit der sogenannten Kalischmelze. Ganz entsprechend konnte der Dijod-p-oxybenzaldehyd bei der gleichen Behandlung in die von Peltzer[1]) beschriebene Dijod-p-oxybenzoësäure übergeführt werden, ohne dass eine Spur von zugleich gebildetem Alkohol nachzuweisen gewesen wäre. Die Oxydation ging hierbei allerdings bedeutend langsamer vor sich als bei der jodfreien Verbindung.

Beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge war der p-Oxybenzaldehyd theilweise unumgesetzt geblieben, theilweise verharzt. Eine Oxydation war nicht eingetreten, was darin seinen Grund haben mag, dass die Temperatur der kochenden alkoholischen Lauge niedriger ist, als die der wässrigen.

2. Benzoïncondensation.

Eine solche war nicht zu erreichen. Die durch den p-Oxybenzaldehyd aus dem KCN ausgetriebene Blausäure hatte sich auch nicht, wie beim Salicylaldehyd, mit dem Ausgangsmaterial zu einem Nhaltigen Körper vereinigt — eine Thatsache, die vielleicht dazu beitragen kann, über die Constitution dieses Nhaltigen Körpers Anhaltspunkte zu geben.

IV. Jodirung des Cumarins.

Ein Mono- und ein Dijodcumarin ist von mir nach der Perkin'schen Synthese gewonnen worden (s. S. 22, 23). Ich beabsichtigte nun, diese synthetisch erhaltenen Körper auch durch directe Jodirung des Cumarins darzustellen. Ich habe dabei nach einander die verschiedensten Jodirungsmethoden angewandt, die zum Theil negative Resultate ergaben, zum Theil von mangelhaftem Erfolg begleitet waren. Es zeigte sich dabei, dass das Cumarin der direkten Jodirung viel schwieriger zugänglich war, als die bisher jodirten Substanzen,

[1]) Rob. Peltzer, Ueber einige Substitutionsprodukte der p-Oxybenzoësäure und Anissäure. Ann. Chem. **146**, 284.

die ja alle ausgeprägten Phenolcharakter besitzen. Einige dieser Methoden, so auch die Weselsky'sche, die doch sonst mit grösster Leichtigkeit zur Bildung von Disubstitutionsprodukten führte, versagten ganz und gar. Da die letztere Methode gerade hierbei interessante Beiträge zur Theorie dieses Processes lieferte, so gehe ich auf die diesbezüglichen Versuche etwas ausführlicher ein.

A. Jodirung nach Weselsky.

Dieselbe wurde wie sonst mit festem Jod und feuchtem HgO ausgeführt. Die Flüssigkeit wurde immer dunkler von gelöstem Jod, ohne dass das überschüssig angewandte HgO eine Entfärbung herbeiführte. Bei Zusatz von wenig Wasser trat endlich ein flockiges Produkt auf, das durch Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Sieden erheblich vermehrt wurde.

Bei der Aufarbeitung zeigte sich, dass nicht eine Spur Cumarin jodirt worden war. Dieses wurde vielmehr beinahe quantitativ wiedergewonnen. Der erwähnte Niederschlag war rein anorganischer Natur und bestand aus 3 Theilen: 1. unumgesetztes gelbes HgO; 2. rothes, krystallinisches HgJ_2; 3. schweres, weisses, in Alkohol unlösliches Pulver $Hg(JO_3)_2$. Dieses Auftreten von $Hg(JO_3)_2$ steht in Einklang mit der Beobachtung Lippmann's[1]), der die Bildung desselben beim Kochen von Jod mit Quecksilberoxyd und absolutem Alkohol constatirte. Nimmt man wässsrigen Alkohol, so erfolgt die Umsetzung bereits in der Kälte, wie ich fand. Ist aber gleichzeitig eine organische Substanz vorhanden, die sich nach dieser Methode jodiren lässt, so tritt dabei keine Spur von $Hg(JO_3)_2$ auf, einfach, weil es sich, gerade wie das HgO, quantitativ mit der gebildeten HJ-Säure zerlegt, z. B.:

$$6\,HgO + 6\,J_2 \longrightarrow 5\,HgJ_2 + Hg(JO_3)_2$$
$$12\,C_6H_5.OH + 12\,J_2 \longrightarrow 12\,C_6H_4J.OH + 12\,HJ$$
$$12\,HJ + Hg(JO_3)_2 \longrightarrow HgJ_2 + 6\,H_2O + + 6\,J_2$$
$$12\,C_6H_5.OH + 12\,J_2 + 6\,HgO \longrightarrow 12\,C_6H_4J.OH + 6\,HgJ_2 + 6\,H_2O.$$

Durch Division mit 6 erhält man die alte Weselsky'sche Gleichung. Der Process ist also in letzter Phase genau so

[1]) E. Lippmann, Ueber das Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen. Ber. 7, 1773.

verlaufen, als wenn sich intermediär gar kein $Hg(JO_3)_2$ gebildet hätte.

B. Jodirung nach L. Meyer und nach G. S. Neumann.

Das Verfahren von L. Meyer[1]) beruht auf der HJ-bindenden Wirkung des Eisenchlorids beim Erhitzen unter Druck. Eine Jodirung des Cumarins war auf diese Weise nicht zu erreichen, ebenso nicht nach dem Verfahren von G. S. Neumann.[2]) Bei diesem soll die concentrirte H_2JO_4 jodübertragend wirken analog der HJO_3 (s. unten), indem sie unter Reduction zu SO_2 die entstandene HJ zu J oxydirt, welches dadurch von neuem der Reaction zugänglich gemacht wird.

C. Jodirung nach Kekulé.

Das Kekulé'sche Jodirungsverfahren[3]), bei welchem durch die zugesetzte Jodsäure die entstandene HJ-Säure bei hoher Temperatur oxydirt wird, ist das älteste von allen. Es wird hierbei (ähnlich wie bei dem Verfahren von G. S. Neumann) das gesammte angewandte Jod der Jodirung zugänglich gemacht, z. B.:

$$5\,C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 5\,J_2 \longrightarrow 5\,C_6HJ_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 5\,HJ$$

$$5\,HJ + HJO_3 \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,J_2$$

$$5\,C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2\,J_2 + HJO_3 \longrightarrow 5\,C_6H_3J\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 3\,H_2O.$$

Da mit dem Cumarin eine Umsetzung beim Kochen in wässriger Lösung nicht stattfand, arbeitete ich bei den folgenden Versuchen im Einschlussrohr. Cumarin wurde mit der aufs Diderivat berechneten Menge Jod, Jodsäure und Wasser ein Mal auf 115°—120°, das andere Mal auf 170° erhitzt. In beiden Fällen resultirte eine dunkelbraune, sehr stark verharzte

[1]) L. Meyer, Eisenchlorid als Jodüberträger. Ann. Chem. **231**, 195.

[2]) G. S. Neumann, Schwefelsäure als Jodüberträger. Ann. Chem. **241**, 33.

[3]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über aromatische Verbindungen. II. Substitutionsprodukte des Benzols. Ann. Chem. **137**, 129.

Masse. Durch Verreiben mit wenig Natronlauge wurde sie vom unumgesetzten Jod befreit. Bei der weiteren Reinigung hatte ich mit ausserordentlichen Schwierigkeiten zu kämpfen und gelangte schliesslich — nach grossem Aufwand an Zeit und Mühe — zu einem wenig befriedigenden Resultat. Ich kann hier die oft wiederholten erfolglosen Versuche und vielen Modificationen des Verfahrens nur ganz kurz berühren.

Ein geeignetes Lösungsmittel gab es nicht. In Wasser ist das Produkt fast unlöslich, in Alkohol so leicht löslich, dass man beinahe ganz eindampfen muss, und die dann erfolgende Ausscheidung ist auch nach mehrstündigem Kochen mit Thierkohle genau so schmierig wie das Ausgangsmaterial. Aufstreichen auf einen Thonteller nützt nichts. In Natronlauge löst sich der braune Klumpen leicht zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit. Beim sorgfältigen fractionirten Ausfällen mit Kohlensäure oder Salzsäure bekommt man ein Harz der allerschlimmsten Sorte. Operirt man aber so, dass man zur alkalischen Flüssigkeit sofort einen tüchtigen Ueberschusss an Säure zusetzt, so bekommt man eine schöne gelbe, flockige Fällung, die aber beim Stehen, ebenso wie beim Absaugen, ihre eigentliche verharzte Natur sehr bald erkennen lässt. Am längsten hält es sich noch schön, wenn man die Fällung unter Eiskühlung vornahm. Das Produkt ist dann eigentlich zwar auch nicht reiner als sonst, lässt sich aber wenigstens noch abfiltriren und auswaschen.

Ich habe schliesslich das Produkt nach vielen andern vergeblichen Reinigungsversuchen mit Benzol in mehreren Portionen ausgekocht, wobei ein fester Rückstand blieb, der wohl ein höher jodirtes Produkt darstellt, aber als zu sehr verunreinigt weggeworfen wurde. Die einzelnen Abkochungen schieden beim Abkühlen und Einduusten helle, fast weisse Flocken ab, die aus Benzol umkrystallisirt wurden, wenn man sich überhaupt dieses Ausdrucks bedienen darf, denn es war auch unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisationsvermögen zu erkennen. Da die Substanz noch immer sehr unrein war, so wandte ich mich dem nächsten Jodirungsverfahren zu, bei dem ich aber — das will ich gleich vorausschicken — ganz dieselben Körper bekam.

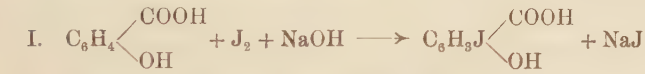
D. Jodirung nach Kekulé-Körner.

Die Jodirung in alkalischer Lösung, die zuerst von Kekulé[1]) zur Darstellung der jodirten Salicylsäuren benutzt wurde, und die dann Körner[2]) in etwas modificirter Weise zur Darstellung der Jodphenole anwandte, ist in ihrer Ausführung vielleicht die einfachste von allen beschriebenen Methoden.

1. Vorversuche und Beiträge zur Theorie dieser Methode.

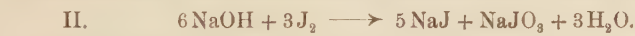
Die Wirksamkeit dieses Verfahrens beruht nach Kekulé darauf, dass einestheils das Alkali die Bindung der entstandenen HJ-Säure übernimmt, anderntheils die nach dem Ansäuern in Freiheit gesetzte überschüssige Jodsäure.

Z. B. beim Eintragen von Jod in eine alkalische Lösung von Salicylsäure vollzieht sich:



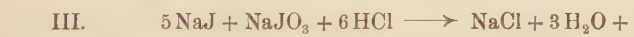
I. $C_6H_4\langle^{COOH}_{OH} + J_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_3J\langle^{COOH}_{OH} + NaJ + H_2O.$

Ein anderer Theil des eingetragenen Jods wirkt jedoch mit Uebergehung der organischen Substanz direct auf das Alkali:



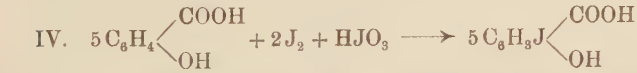
II. $6NaOH + 3J_2 \longrightarrow 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O.$

Dieser wird dann beim Ansäuern quantitativ ausgefällt:



III. $5NaJ + NaJO_3 + 6HCl \longrightarrow NaCl + 3H_2O + 3J_2$

und kann, ebenso wie das nach Gleichung I entstandene Molekül NaJ in saurer Lösung unter Vermittlung von überschüssiger Jodsäure, die man bereits vorher in die alkalische Lösung eingebracht hat, weiter jodirend wirken:



IV. $5C_6H_4\langle^{COOH}_{OH} + 2J_2 + HJO_3 \longrightarrow 5C_6H_3J\langle^{COOH}_{OH} + 3H_2O.$

Auf diesen Zusatz von überschüssiger Jodsäure hinzuweisen, hat Kekulé bei der Beschreibung seiner Versuche unerklärlicher Weise ganz vergessen, weshalb dieselben in dieser Beziehung etwas widerspruchsvoll erscheinen. Körner,

[1]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über organische Säuren. XI. Einwirkung von HJ auf Jodsubstitutionsprodukte. Ann. Chem. **131**, 221.

[2]) Wilh. Körner, Ueber einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols. Ann. Chem. **137**, 197.

der die Kekulé'sche Methode etwas modificirte, hat auf diesen Zusatz von überschüssiger Jodsäure wohl Rücksicht genommen. Er löst das Jod und die Jodsäure in den durch Gleichung IV ausgedrückten Mengen in verdünnter Kalilauge, fügt dazu eine alkalische Lösung von Phenol und säuert das Ganze langsam mit HCl an.

Bei der Wiederholung der Kekulé-Körner'schen Versuche, die ich mit Salicylsäure ausführte, stellte ich zunächst zweierlei, bisher unbekannte, bedeutsame Thatsachen fest:

Erstens zeigte sich, dass die HCl, die bisher ausschliesslich zum Ansäuern verwendet worden war, eine merkwürdige Ausnahmestellung vor allen andern Säuren, wie H_2SO_4, $C_2H_4O_2$ u. s. w., einnimmt. Während beim Operiren nach Körner's Vorschrift die beim Ansäuern mit HCl vorübergehend auftretende Jodausscheidung momentan verschwand und eine reinweisse Substanz zurückliess, die sich als jodirte Salicylsäure erwies, verschwand die beim Ansäuern mit H_2SO_4 erfolgte Jodausscheidung erst nach mehrtägigem Stehen unter Zurücklassung derselben jodirten Salicylsäure. Lässt man bei diesem Versuch die überschüssige Jodsäure weg, so wird beim raschen Ansäuern (mit H_2SO_4 sowohl wie mit HCl) das ganze in Alkali gelöste Jod neben unveränderter Salicylsäure ausgefällt, wie man sich leicht durch Aufnehmen des Jods mit Jodkaliumlösung überzeugen kann. Setzt man aber zu der grau-schwarzen Fällung wässrige Jodsäure, so verschwindet bei dem mit HCl gefällten Produkt das Jod momentan, bei dem mit H_2SO_4 gefällten nach mehrtägigem Stehen, wobei in beiden Fällen dieselbe jodirte Salicylsäure resultirt.

Der Grund für diese verschiedene Wirkungsweise liegt wahrscheinlich in der Bildung der sehr reactionsfähigen Additionsprodukte von J und Cl (entstanden aus HJO_3 und HCl). Ist aber keine überschüssige Jodsäure da, so kann auch HCl nicht oxydirt werden, und ist dann ebenso wirkungslos wie H_2SO_4. Umgekehrt vermag die HJO_3 bei niedriger Temperatur nur langsam die Jodirung zu befördern, wenn nicht HCl da ist, die zu JCl oxydirt werden kann. Chemiker, denen diese Erklärung nicht zusagt, können ja auch die grössere Concentration der H-Ionen bei der Salzsäure im Gegensatz zu anderen Säuren und die daraus folgende grössere

Reactionsgeschwindigkeit beim Ansäuern mit HCl als passende Erklärung ansehen!

Zweitens zeigte sich, dass man — beim Operiren nach Kekulé's Vorschrift — es sehr wohl in der Hand hat, den nach Gleichung II sich abspielenden Theil des Processes auf ein Minimum herabzudrücken, wenn man statt der Natronlauge kohlensaures Natron in Anwendung bringt. Dann wirft sich das gesammte eingetragene Jod ausschliesslich auf die organische Substanz:

Ib. $$2\,C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + 2\,J_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,C_6H_3J\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + 2\,NaJ + H_2O + CO_2$$

und man erhält beim Ansäuern — vorausgesetzt, dass man keine Jodsäure zugesetzt hat — direct ein ganz helles Produkt, ohne die Spur einer vorübergehenden oder gar dauernden Jodausscheidung. Da nun aber — meiner Ansicht nach — die Einwirkung des Jods eine viel gleichmässigere ist, wenn man dieselbe lediglich in alkalischer Lösung sich vollziehen lässt, so verzichtete ich gern auf den Zusatz der Jodsäure und auf die dadurch gewährleistete doppelt so gute Ausnützung des angewandten Jods. Wird dieser Mangel doch durch das oben Auseinandergesetzte mehr als aufgewogen![1])

Eine Erklärung wird wohl darin zu suchen sein, dass das beim Eintragen des Jods in kohlensaures Alkali gebildete NaJO infolge seiner geringen Concentration (das Jod löst sich nur sehr langsam in kohlensaurem Natron) sich nicht zu Jodat umsetzt, sondern vielmehr auf die gleichzeitig in Lösung befindliche jodirbare organische Substanz wirkt. Dagegen verwandelt sich das beim Eintragen von Jod in kaustisches Alkali vorübergehend gebildete Hypojodid sehr rasch in Jodat, welches

[1]) Als ich in Saligenin, das in kohlensaurem Natron gelöst war, gepulvertes Jod eintrug, schied sich nach einigem Stehen aus der alkalischen Lösung direct ein jodirtes Produkt, — und zwar Monojodsaligenin — aus, während das zugleich gebildete Dijodsaligenin in Lösung blieb. Benzoësäure, in der gleichen Weise behandelt, lieferte keine Umsetzung. Vielleicht gestattet dieses Verfahren eine so milde, gleichmässige Einwirkung des Jods, dass auch bei anderen Phenolabkömmlingen, wo die Darstellung des Monojodderivates grosse Schwierigkeiten bereitete, dieselbe erleichtert ist.

in alkalischer oder neutraler Lösung sehr beständig ist, so dass man nach Zusatz von Salicylsäure oder irgend einer anderen leicht jodirbaren organischen Substanz zu einer auf diese Weise bereiteten frischen Jodlösung beim raschen Ansäuern nur eine starke Jodausscheidung, keine Jodirung, bekommt.

2. Endgültige Darstellung und Aufarbeitung der Jodderivate.

Da ich bei der Jodirung des Cumarins sowohl nach der Kekulé'schen, wie nach der Körner'schen Vorschrift auf dieselben Schwierigkeiten stiess, wie ich sie im vorigen Kapitel geschildert, so griff ich zu der eben beschriebenen Modification des Verfahrens, das mir denn auch sehr zufriedenstellende Resultate lieferte. Cumarin wurde in heisser Natronlauge gelöst, diese mit CO_2 gesättigt, und nach dem Abkühlen die aufs Monoderivat berechnete Menge pulverisirtes Jod unter öfterem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen. Die bräunlich-grün gefärbte Lösung lieferte beim Fällen mit H_2SO_4 ein schönes helles Produkt.

Bei einem zweiten Ansatz, wobei ich einen grossen Ueberschuss an Jod (mehr als die aufs Diderivat berechnete Menge genommen hatte, war die Fällung stark mit Jod vermengt. Dieses wurde durch Erwärmen auf dem Dampftisch vertrieben.

Beide Produkte zeigten nach dem Abfiltriren und längerem Stehen ungefähr dieselben unerquicklichen Eigenschaften, wie die bisher erhaltenen.

Ich hatte jedoch mittlerweile auch den Weg gefunden, der die endliche Reindarstellung dieser Körper ermöglichte. Es wurden nun sämmtliche bisher erhaltenen Produkte vereinigt und mit Aether extrahirt. Sie enthalten neben Harz in der Hauptsache zwei jodhaltige Substanzen. Die eine ist leicht löslich in Aether, die andere im reinen Zustand unlöslich und stellt jedenfalls ein höher jodirtes Produkt dar. Geringe Beimengungen bewirken aber, dass dieselbe vom Aether mit aufgenommen wird, und zwar geht um so mehr in Lösung, je concentrirter die ätherische Lösung. Beim Verdünnen scheidet sich das Produkt in gelben Flocken aus. Es ist also nöthig, die Extraction mit möglichst viel Aether vor-

zunehmen, da dann fast nur die eine Substanz in Lösung geht. Der ätherische Extract wurde in ein Becherglas mit kochendem Ligroïn eintropfen gelassen. Die zuerst entstandene weisse Trübung ballt sich allmählich zu hellen Flocken zusammen, welche abgesaugt und mit Ligroïn gewaschen wurden. Ist zu wenig Ligroïn da, oder kocht man dasselbe zu weit ein, so wird die Fällung stark gelbstichig. Aber auch für den Fall, dass die Fällung schön weiss ist, darf man bei diesen Körpern nicht ohne Weiteres auf die Reinheit schliessen.

Beim Uebergiessen des so gewonnenen Produktes mit Aether zeigte sich, dass dasselbe immer noch neben Harz namhafte Mengen der anderen, im Aether unlöslichen Substanz beigemengt enthält. Durch wiederholte Behandlung in der angegebenen Weise erhielt ich schliesslich ein weisses Mehl, das auch unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisationsvermögen aufweist und gegen 200° unter Zersetzung schmilzt. Es stellt höchst wahrscheinlich eine jodirte Cumarsäure vor, denn es löst sich leicht in Alkali schon in der Kälte und bildet auch mit $BaCl_2$- und $CuSO_4$-Lösung die entsprechenden Salze in Form weisser, bezw. blaugrauer flockiger Niederschläge.

Da durch die schwierigen Reinigungsoperationen das Material sehr decimirt war, kann ich nur eine Analyse als Beweis meiner Ansicht bringen:

0,0644 Grm. Substanz lieferten 0,0146 Grm. H_2O, entspr. 2,52 % H.
„ „ „ „ 0,0876 „ CO_2, „ 37,10 „ C.

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{cases}CH=CH.COOH\\OH\end{cases}$: 2,40 % H und 37,23 % C.

Das beim Extrahiren mit Aether ungelöst Zurückgebliebene erwies sich als unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Wasser u. s. w. Nur in sehr unreinem Zustande ist es in Alkohol löslich. Es löst sich aber gut in Eisessig beim Kochen und kann auf dieselbe Weise wie die andere Substanz durch Eingiessen in kochendes Ligroïn gefällt und gereinigt werden.

Ich musste leider auf die weitere Reinigung verzichten, da ich zu wenig Material hatte. Die Substanz ist wahrscheinlich als Dijodcumarsäure anzusprechen. Sie löst sich wie die

andere schon in der Kälte leicht in Alkalien und Pyridin und schmilzt über 200° unter Zersetzung.

V. Jodirung des Anisaldehyds.

Der Anisaldehyd $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\CHO\end{matrix}$ hat in Folge der Festlegung des typischen Phenol-H-Atoms durch die CH_3-Gruppe den Phenolcharakter der Oxyaldehyde gänzlich eingebüsst. Er ist nicht löslich in Alkalien, und auch für andere Reactionen deren Gelingen die Gegenwart der OH-Gruppe voraussetzt, ist er, wie sich gerade auch bei der Jodirung zeigt, im Gegensatz zu den Oxyaldehyden, unzugänglich. Umgekehrt sind alle die Umsetzungen bei ihm leicht erreichbar, die bei den Oxyaldehyden in Folge der Gegenwart der OH-Gruppe ausbleiben. So liefert er mit alkoholischem Kali leicht die Spaltung in Alkohol und Säure und polymerisirt sich leicht zu einem Anisoïn. Die Jodirungsversuche, die ich im Folgenden beschreibe, bilden zum Theil ein interessantes Seitenstück zu den bei der Jodirung des Cumarins mitgetheilten negativen Resultaten.

A. Jodirung nach Weselsky.

Dieselbe nahm vollkommen denselben Verlauf wie beim Cumarin. Durch Schütteln von HgO mit J und Alkohol liess sich der entstandene Niederschlag von HgJ_2 und $Hg(JO_3)_2$ ins Unbegrenzte vermehren, während der Anisaldehyd intakt blieb.

B. Jodirung nach L. Meyer.

Nach 4stündigem Erhitzen der in einer Druckflasche befindlichen Ingredienzien im Wasserbade war noch keine Umsetzung eingetreten.

C. Versuch, das Jod „in statu nascendi“ einwirken zu lassen.

Dieser Versuch sollte ein Seitenstück bilden zur Jodirung in alkalischer Lösung, die ja hier nicht zu verwenden ist.

Anisaldehyd in alkoholischer Lösung wurde mit concentrirter HCl und HJO_3 versetzt, so dass in der Kälte alles

klar war. Dazu wurde eine Lösung von Jod in ganz wenig Natronlauge oder von Jodkalium, oder von wässriger HJ-Säure tropfenweise zugefügt. Das vorübergehend ausgeschiedene Jod verschwand beim Umschütteln. Es hatte aber, wie sich zeigte, nicht jodirend gewirkt, sondern war einfach mit dem Cl aus der HCl zu JCl zusammengetreten. Bei Weglassung der HCl löste sich das einmal ausgeschiedene Jod nicht mehr, auch nicht, als ich wässrige HJ-Säure in die kochende Lösung, die überschüssige Jodsäure enthielt, eintropfen liess.

D. Versuch mit Jodsäure unter Druck.

Ich war sonach gezwungen, die Einwirkung bei höherer Temperatur und unter Druck vorzunehmen, wobei es allerdings von vornherein sehr wahrscheinlich war, dass die Jodsäure oxydirend auf den Aldehyd wirken würde, wie es denn auch thatsächlich der Fall war.

1. Einwirkung bei 100°.

Anisaldehyd wurde mit den aufs Diderivat berechneten Mengen Jod, Jodsäure und Wasser ca. 8 Stunden lang in einer Stöpselflasche auf Wasserbadtemperatur gehalten. Der Inhalt war nach dem Oeffnen in eine braune, zähe Masse verwandelt, die viel unumgesetztes Jod enthielt. Beim Uebergiessen mit Natronlauge löste sich dieses mit heller Farbe, während ein ziemlich starker Bodensatz von bräunlichen, derben Krystallnadeln zurückblieb, die Klumpen eines schwarzen Oeles eingebettet enthielten. Beim Durchschütteln des Flascheninhaltes mit Aether löste sich dieses. Auch die Krystallmasse war weniger geworden. Dieselbe wurde von den beiden Flüssigkeitsschichten abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich bekam dabei schöne Blättchen, die identisch waren mit der von Peltzer[1]) beschriebenen Mono-jodanissäure (Schmelzp. 234°). Dieselbe hatte sich hier, wie erwartet, durch die oxydirende Wirkung der Jodsäure gebildet. Dass dieselbe beim Schütteln mit Alkali sich nicht gelöst hatte,

[1]) Robert Peltzer, Ueber einige Substitutionsprodukte der p-Oxybenzoësäure und Anissäure. Ann. Chem. **146**, 284.

lag einfach an der compacten Structur der Krystalle. Die alkalisch-wässrige Schicht lieferte beim Ansäuern mit HCl eine grauschwarze Fällung, die offenbar viel Jod enthielt. Dasselbe wurde durch gelindes Kochen verjagt und in einem vorgelegten Kühler aufgefangen — eine sehr einfache Regenerationsmethode. Die zurückgebliebene krystallinische Masse war ein Gemisch von Monojodanissäure mit wenig Anissäure. Die letztere geht beim Auskochen mit Wasser zuerst in Lösung. Es ist immerhin bemerkenswerth, dass die Anissäure demnach bei Einwirkung von überschüssigem Jod „in statu nascendi", wie dieselbe ja beim langsamen Ansäuern der alkalischen Lösung stattfindet, nicht jodirt wird, während z. B. die Salicylsäure in dieser Weise behandelt, Mono- und Dijodsäure, ja sogar Trijodphenol (unter Elimination der COOH-Gruppe) liefert. Die ätherische Schicht lieferte beim Abblasen des Aethers eine weisse Krystallmasse, die abgesaugt, mit Aether gewaschen und unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus Aether mehrmals umkrystallisirt wurde. Man erhält so weisse Säulen oder Tafeln von quadratischem Habitus vom Schmelzp. $106\,^1/_2\,^0$—$107\,^0$. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1.	0,1576	Grm.	Subst.	lieferten	0,0382	Grm.	H_2O,	entspr.	2,69 % H
	„	„	„	„	0,2098	„	CO_2,	„	36,29 „ C
2.	0,1365	„	„	„	0,0293	„	H_2O,	„	2,38 „ H
	„	„	„	„	0,1830	„	CO_2,	„	36,57 „ C
1.	0,1910	„	„	„	0,1716	„	AgJ,	„	48,55 „ J
2.	0,1376	„	„	„	0,1241	„	AgJ,	„	48,74 „ J

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{cases}OCH_3\\CHO\end{cases}$: 2,67 % H; 36,64 % C; 48,44 % J.

Es liegt demnach ein Monojodanisaldehyd vor. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, etwas weniger leicht in Aether, schwerer in Ligroïn, schwer, doch nicht unlöslich in Wasser.

Es hatte sich bei diesem Ansatz mehr jodirte Anissäure gebildet, als jodirter Aldehyd, während die Menge der durch einfache Oxydation entstandenen Anissäure ziemlich zurücktrat. Ausserdem war aber trotz des gewaltigen Ueberschusses an Jod und Jodsäure unumgesetzter Anisaldehyd vorhanden, der bei den folgenden Ansätzen mit verwerthet wurde.

2. Einwirkung bei höherer Temperatur.

Eine bessere Ausbeute an jodirtem Aldehyd hierbei zu gewinnen, konnte ich nach dem Mitgetheilten kaum erwarten; im Gegentheil war vorauszusehen, dass derselbe bei höherer Temperatur sich wohl gänzlich in die Säure umwandeln würde. Aber ich hoffte, dass erstens der Anisaldehyd hierbei wenigstens vollständig umgesetzt würde, und dass zweitens, wenn nicht zweifach jodirter Aldehyd, so doch zweifach jodirte Anissäure entstehen könnte, die ja auch nicht bekannt ist.

Die wie beim vorigen Versuch beschickte Stöpselflasche wurde mittelst Oelbad 8 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt. Beim Oeffnen wurde der Stöpsel mit collosaler Gewalt fortgeschleudert. Das ausströmende Gas wurde als CO_2 erkannt. Der Flascheninhalt wurde in einen Kolben gebracht und durch gelindes Kochen vom unumgesetzten Jod befreit, wobei gleichzeitig geringe Mengen eines organischen Körpers mit übergingen. Das zurückgebliebene, in der Kälte krystallinisch erstarrte Oel gab beim Schütteln mit Natronlauge nur sehr wenig saure Bestandtheile an diese ab. Dagegen löste es sich in viel Aether und schied sich beim Verdunsten desselben in strahlig angeordneten, stark gefärbten Krystallen ab, die bei etwa 60° roh schmolzen, also ein neues, bei den vorigen Ansätzen nicht erhaltenes Produkt enthalten mussten. Sie wurden von Neuem in Aether gelöst und mit Thierkohle am Walther'schen Kühler gekocht. Beim Verdunsten schieden sich zuerst kleine Nädelchen ab, die ein von der Hauptmasse verschiedenes Aussehen zeigten und schliesslich als Monojodanisaldehyd erkannt wurden.

Zur Trennung derselben von der Hauptmasse war Aether ungeeignet, ebenso Auskochen mit Wasser, in welchem das andere Produkt unlöslich, desgleichen die Wasserdampfdestillation, wobei beide Produkte mit übergehen. Beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in 4 Fractionen war der Aldehyd in der letzten angereichert, während die 3 ersten bei etwa 64°—66° schmolzen. Beim Ausziehen mit kaltem Ligroïn, in welchem das niedrig schmelzende Produkt leichter löslich, in mehreren Fractionen bekam ich schliesslich ein Produkt vom Schmelzp. $65^1/_2{}^0$—$66^1/_2{}^0$.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,1929 Grm. Subst. lieferten 0,0303 Grm. H_2O, entspr. 1,75 % H
„ „ „ „ 0,1675 „ CO_2, „ 23,68 „ C
0,2062 „ „ „ 0,2679 „ AgJ „ 70,68 „ J
Berechnet auf $C_6H_3J_2.OCH_3$: 1,66 % H; 23,33 % C; 70,55 % J.

Es liegt also ein Dijodanisol vor. Der Körper ist sehr leicht löslich in organischen Solventien wie Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn; er ist unlöslich in Wasser und Alkalien. Seine Bildung hat sich offenbar in der Weise vollzogen, dass in die zuerst entstandene Monojodanissäure ein zweites Atom Jod eingetreten ist und zwar, wie vorauszusehen, an die Stelle der COOH-Gruppe, die unter CO_2-Abspaltung (daher der collosale Druck in der Flasche) eliminirt wurde.

Monojodanissäure oder Anissäure ist also hierbei fast gar nicht entstanden und Monojodanisaldehyd nur wenig. Dagegen bekam ich bei einem weiteren Ansatz, bei welchem ich die Temperatur des Oelbades 6 Stunden lang auf 120° hielt, eine sehr bedeutende Menge Monojodanissäure, die hierbei wie beim Versuch Nr. 1 das Hauptprodukt darstellte, während zugleich sich ein gewisser Procentsatz davon zu Dijodanisol umgesetzt hatte.

E. Condensationsprodukte des Monojodanisaldehyds mit Basen.

Dieselben zeigen merkwürdiger Weise zum Theil denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial, der Aldehyd.

1. Condensation mit Phenylhydrazin.

Beim Operiren in Eisessiglösung, wie sonst, bekam ich nur ölige Produkte, die schwer zum Krystallisiren zu bringen waren. Es ist zweckmässig, die Componenten in 50procent. Essigsäure zu lösen, und zwar den Aldehyd in ziemlich viel Lösungsmittel, das Phenylhydrazin in möglichst wenig, denn es brauchte hier ja nur die Salzbildung eingetreten zu sein. Beim Zusammengiessen der Lösungen in der Hitze fällt das Hydrazon bei richtig gewählter Concentration sofort als weisser, flockiger Körper aus, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol (NB. er krystallisirt sehr träge) in zu kleinen Warzen gruppirten

Kryställchen sich ausscheidet, die bei 106,5°—107° schmelzen. Eine N-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1229 Grm. Substanz lieferten 8,25 Ccm. N [738 Mm., 13°], entsprechend 7,70 % N.

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{matrix}OCH_3\\CH\\N.NHC_6H_5\end{matrix}$: 7,95 % N.

2. Condensation mit Hydroxylamin (als Hydrochlorid angewandt).

Beim Zusammengiessen der heiss gesättigten Lösungen der beiden Componenten in 90procent. Alkohol schied sich nichts aus, auch nicht beim nachherigen Zusatz von Natronlauge — ein Beweis, dass die Condensation sich schon in alkoholischer Lösung vollzogen hatte. Beim Eindampfen und Abkühlen der schwach alkalischen Lösung trat ein weisses, flockiges Produkt auf, desgleichen beim Fällen des Filtrats mit Salzsäure. Beide Produkte wurden, da sie gleiche Eigenschaften zeigten, vereinigt und mit Wasser, in welchem sie schwer löslich, in mehreren Fractionen ausgekocht. Die Abkochungen waren weniger rein als der Rückstand. Auch durch mehrfaches Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus Aether, Benzol, sowie durch fractionirtes Ausfällen mit Ligroïn liess sich der Schmelzpunkt nicht höher hinaufdrücken als 126° bis 127°, während er bei dem aus dem Rückstand gewonnenen Produkt 129°—130° war. Auch das Aussehen der beiden Produkte war ein sehr verschiedenes. Während das tiefer Schmelzende aus ätherischer Lösung in zu Drusen vereinigten undeutlichen Nadeln sich abschied, lieferte das andere sehr schöne, grosse, compacte, gelbliche, durchsichtige, rhombische Krystalle.

Da die Differenz der Schmelzpunkte eine so geringe ist, so dürften wir es wohl kaum, wie ich zuerst annahm, mit zwei isomeren Oximen zu thun haben; sondern der tiefere Schmelzpunkt und das abweichende Aeussere des einen Produktes ist wohl nur durch gewisse schwer zu beseitigende Verunreinigungen bedingt.

3. Condensation mit Anilin.

Aus der sehr concentrirten Lösung der Componenten in wässrigem Alkohol schieden sich beim Abkühlen mikroskopisch kleine weisse Drusen ab, die nach dem Aufstreichen auf einen Thonteller bei ca. 70° - 80° schmolzen. Dagegen lieferte die mit den alkoholischen Waschflüssigkeiten vereinigte Mutterlauge kleine, weisse Blättchen, die roh bei ca. 105°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107°—108° schmolzen. Eine N-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1160 Grm. Substanz lieferten 4,30 Ccm. N [740 Mm., 11,6°], entsprechend 4,29 % N.

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{matrix}OCH_3\\CH\end{matrix}$:

NC_6H_5.

Das Anil unterscheidet sich vom Aldehyd, mit dem es ja fast den gleichen Schmelzpunkt hat, durch sein Aeusseres und durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Bemerkenswerth ist seine weisse Farbe im Gegensatz zu den Condensationsprodukten des Dijod-o- und p-Oxybenzaldehyds. Wie sich bereits aus der Gewinnung ergiebt, ist es leichter in Alkohol löslich, als das Ausgangsmaterial. Das bei der Darstellung zuerst Ausgeschiedene ist lediglich ein Gemenge von Aldehyd mit Anil.

F. Spaltung des Monojodanisaldehyds.

Wie ich schon Seite 40 hervorgehoben habe, ist der Anisaldehyd einer gleichzeitigen Oxydation und Reduction unter dem Einflusse concentrirten Kalis leicht zugänglich. Es war zu erwarten, dass sein Jodderivat ein analoges Verhalten zeigen würde.

Monojodanisaldehyd wurde mit starker, alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang gekocht, dann unter Zusatz von Wasser der Alkohol verjagt und schliesslich die stark verharzt aussehende Flüssigkeit ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und hinterliess beim Verdunsten strahlig angeordnete weisse Krystalle, die bei etwa 77°—81° schmolzen und ein Gemisch von unumgesetztem Aldehyd mit gebildetem Alkohol darstellten. Beim Umkrystallisiren aus Ligroïn, welches

ich für diesen Zweck als am geeignetsten fand, scheidet sich der Alkohol zuerst aus in sternförmig angeordneten kleinen Nadeln, während der Aldehyd in warzigen Kryställchen oder in derben Nadeln kommt. Ich gewann so schliesslich ein Produkt vom Schmelzp. 83,5°—84,5°.

Da mir die Analysen durch ein besonderes Missgeschick sämmtlich verunglückten, kann ich analytische Belege nicht geben; doch besteht über die Natur des Produktes gar kein Zweifel, zumal die Reaction — ganz im Gegensatz zu den früheren diesbezüglichen Versuchen — äusserst glatt verlaufen war, und auch die gleichzeitig gebildete Monojodanissäure in der alkalischen Flüssigkeit sich vorfand. Da dieselbe nach Peltzer das Jod in der Stellung 3 enthält, so ist auch der entstandene Alkohol ein 3-Jodanisalkohol und das Ausgangsmaterial, der Aldehyd, ein 3-Jodanisaldehyd. Das oben besprochene Dijodanisol enthält, wie schon aus seiner Bildung folgt, die Jodatome in der Stellung 2, 4.

G. Darstellung des Aethyl- und Methylesters der Monojodanissäure.

Da die Monojodanissäure bei der Jodirung in sehr reichlicher Menge entstanden war, habe ich die Gelegenheit benützt, um von derselben einige Ester darzustellen.

Die Säure wurde nach der bekannten Methode in Aethyl- bezüglich Methylalkohol gelöst und die Lösung mit HCl-Gas gesättigt. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schieden sich die Ester als weisse, flockige, voluminöse Niederschläge aus, die sich nach längerem Stehen klar absetzten. Sie sind in allen organischen Solventien sehr leicht löslich, am schwersten noch in Petroläther, aus dem sie unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Man erhält beim langsamen Verdunsten grosse Krystalle von schwachem aromatischem Geruch. Der Schmelzpunkt des Aethylesters ist $64^3/_4{}^0$—$65^3/_4{}^0$, der des Methylesters 94°—95°.

VI. Schlussbemerkungen, betreffend die Theorie der Jodirung.

Dem aufmerksamen Leser werden in dieser Abhandlung bereits Stellen aufgefallen sein, die einen gewissen Widerspruch zu Kekulé's Jodirungstheorie in sich bergen. Ich bin dort absichtlich darüber hinweggegangen, um hier am Schlusse die betreffenden Thatsachen einer gemeinsamen Besprechung zu unterziehen.

Kekulé meint, dass eine Jodirung ohne ein die HJ-Säure bindendes Agens unmöglich sei. Er behauptet im Besonderen[1]), dass beim Schmelzen von Salicylsäure mit Jod oder beim Kochen von Salicylsäure mit Jod und Alkohol keine Einwirkung stattfände. Im Gegensatz dazu hat Miller[2]) beim mehrstündigen Kochen von Salicylsäure mit Jod in 80procent. alkoholischer Lösung direct Jodsubstitutionsprodukte der Salicylsäure, und zwar zwei Mono- und eine Dijodsalicylsäure erhalten. Ebenso hat Hertzfeld[3]) durch Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Jod direct Dijod-p-oxybenzaldehyd gewonnen, wenn auch in schlechter Ausbeute. Dass man nach L. Meyer[4]) auch unter Zuhülfenahme von FeJ_2 zu jodirten Produkten gelangt, verdient vielleicht ebenfalls hier angeführt zu werden, denn es ist nicht recht einzusehen, wie das FeJ_2 die Anreicherung der HJ verhindern soll.

Um die sehr naheliegende Frage zu entscheiden, ob auch das Phenol sich ähnlich verhalte, habe ich Jod in Jodkaliumlösung mit Phenol am Rückflusskühler gekocht. Das Jod verschwand beim mehrtägigen Kochen allmählich und es trat intensiver Geruch nach Jodphenol auf. Als ich Phenol mit Jod über einer kleinen Flamme bis zum Sieden erhitzte, entwichen Ströme von HJ. Das Produkt war allerdings durch Ueberhitzung stark verharzt.

Jedenfalls erscheint hiernach Kekulé's Behauptung als

[1]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über organische Säuren. XI. Einwirkung von HJ auf Jodsubstitutionsprodukte. Ann. Chem. **131**, 221.

[2]) Alexander Miller, Ueber Brenzcatechincarbonsäuren, Jod- und Oxysalicylsäuren. Ann. Chem. **220**, 113.

[3]) Herm. Hertzfeld, Abkömmlinge des p-Oxybenzaldehyds. Ber. **10**, 2196.

[4]) Lothar Meyer, Eisenchlorid als Jodüberträger. Ann. Ch. **231**, 195.

zu weit gegangen, und eine Jodirung ist nach diesen Beobachtungen auch ohne Gegenwart von Jodsäure oder eines anderen, die HJ-Säure bindenden Agens möglich. Allerdings verläuft dieselbe viel langsamer als bei Gegenwart dieser Substanzen; auch wird eine derartige Jodirung nur bei den Körpern von ausgeprägtem Phenolcharakter zu erreichen sein; und zwar geht die Einwirkung hierbei auch unter diesen für eine intensive Jodirung denkbar ungünstigsten Bedingungen bis zur Bildung des Diderivates, während das Monoderivat auch bei Anwendung geringer Mengen von Jod in untergeordnetem Maasse entsteht.

Dagegen bedarf es bei den übrigen Verbindungen, den Nicht-Phenolen, weit kräftigerer Einwirkung, um überhaupt eine Substitution zu erreichen. Diese Körper, wie Benzoësäure, Anissäure, Anisaldehyd u. s. w., lassen sich nicht nach der Weselsky'schen Methode (mit HgO) jodiren, nicht nach der Kekulé-Körner'schen (Operiren in alkalischer Lösung), natürlich auch nicht nach der von mir angegebenen Modification derselben (mit Na_2CO_3 statt mit NaOH), ferner nicht nach der Seite 40 angegebenen Methode (mit nascirendem Jod bei Gegenwart von überschüssiger Jodsäure). Vielmehr muss man die Einwirkung des Jods bei hoher Temperatur unter Druck und bei Gegenwart von überschüssiger Jodsäure oder ähnlich wirkenden Stoffen vornehmen, wobei in der Regel nur 1 At. Jod in das Molekül eintreten kann. Treten aber zwei derselben ein, was nur schwieriger von Statten geht, so wird dafür eine im Wege stehende Gruppe (COOH) eliminirt (vgl. S. 44). Nur beim Benzol erhielt Kekulé auf diese Weise sogar Trijodbenzol, aber erst bei sehr hoher Temperatur und langer Einwirkungsdauer. Das Cumarin steht gewissermaassen in der Mitte zwischen Phenolen und Nicht-Phenolen. Es lässt sich nicht nach Weselsky jodiren, wohl aber in alkalischer Lösung, wobei eben vorher eine Aufspaltung zur o-Cumarinsäure stattfindet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. v. Meyer ausgeführt. Es drängt mich, auch an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. v. Meyer und Herrn Privatdocent Dr. Walther, für die mir hierbei zu Theil gewordene Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank abzustatten.

Abgeschlossen Ostern 1898.

Dresden, org. Laboratorium der K. S. techn. Hochschule.